

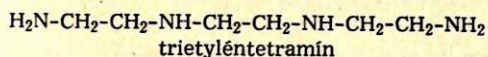
# Príspevok k problematike kvasenia a skladovania vín v kovových tankoch s uponovým náterom

MARTA TIBENSKÁ, Výskumný ústav potravinárskeho priemyslu v Bratislave

663.4:613.6

Otázka kvasenia a skladovania vín má sa vyriešiť použitím veľkých kovových nádrží s ochrannými nátermi z plastických látok. Na našom ústave skúšali sa ochranné povlaky z epoxydovej živice (Upon 1200 P) a PVC, ako aj ich vplyv na kvalitu vína [1].

Zamerali sme sa preto jednak na dokázanie prítomnosti epoxydovej živice vo víne, čo je menej schodná cesta pre jej nerozpustnosť vo vode, jednak na zistenie prítomnosti tvrdidla, ktoré je vo vode rozpustné. Schodnou cestou na dokázanie tvrdidla sa ukázala niektorá z chemických metód a chromatografická metóda. Keďže tvrdidlo je v podstate trietyléntetramín (prípadne iné polyetylénpolyamíny), ktorý vo svojej molekule obsahuje primárne a sekundárne aminoskupiny, mal byť dokázateľný chloridom fluoresceínu (vo svojich primárnych aminoskupinách) alebo aj nitroprusidom sodným (pre svoje sekundárne aminoskupiny):



Chlorid fluoresceínu s alifatickými amínmi vedie k farbivám typu rodaminového, ktoré na dennom i v ultrafialovom svetle fluoreskujú. Reakcia sekundárnych aminoskupín z trietyléntetramínu s nitroprusidom sodným v sodno-alkalickej prostredí mala dávať modrofialové vo vode rozpustné zlúčeniny, ktorých zloženie dosiaľ síce nie je známe, ale ich prítomnosť pre sekundárne amíny je príznačná a okrem toho ani primárne ani terciárne amíny vznik farebného prostredia nerušia. Prvá reakcia nedávala charakteristickú fluorescenciu [1]. Druhá síce sfarbenie poskytla, avšak chromatograficky sa dokázalo, že sfarbenie pochádza od prolinu prítomného vo víne. Ani systematické sledovanie dusíka nevedlo k výsledku [1], pretože sa nepodarilo oddiferencovať prirodzený dusík z vína od dusíka pochádzajúceho z tvrdidla; hoci organoleptické skúšky zreteľne indikovali chuťové rozdiely medzi vínom z dreveného suda a vínom z tanku opatreného uponovým

náterom. Preto sa prišlo k chromatografickej analýze a elektroforéze vín na obsah živice a tvrdidla.

Optimálne vlastnosti náteru Upon 1200 P možno dosiahnuť len po zreagovaní všetkých funkčných epoxyskupín za použitia dostatočného množstva tvrdidla (dietyléntetramín, trietyléntetramín, prípadne polyetylénpolyamíny) [2]. V praxi sa preto používa nadbytok tvrdidla, ktorý sa po vytvrdení živice odstráni vymývaním zriedenou kyselinou soľnou alebo kyselinou octovou. Až potom možno tank použiť. Aj po tomto postupe nastali zmeny v chuti vína.

## Experimentálna časť

Predpokladalo sa, že príčinou uvedených zmien sú nezreagované polyetylénpolyamíny uvoľnené z hlbších vrstiev náteru. Preto sa sledovalo vymývanie tvrdidla z náteru do destilovanej vody. Platne z nehrdzavejúcej ocele o celkovej ploche 36 cm<sup>2</sup> boli opatrené uponovými nátermi o váhe 1,3 g. Nátery boli pripravené zmiešaním živice a tvrdidla v rôznych pomeroch. Doba vytvrdenia bola 48 hodín, načo sa platne dokonale premyli 1 %-nou HCl a vodou. Okrem predpísaného množstva tvrdidla, ktoré sa pohybuje okolo 6–7 g na 100 g uponu, použili sa dávky vyššie i nižšie, ako to vyplýva z tabuľky:

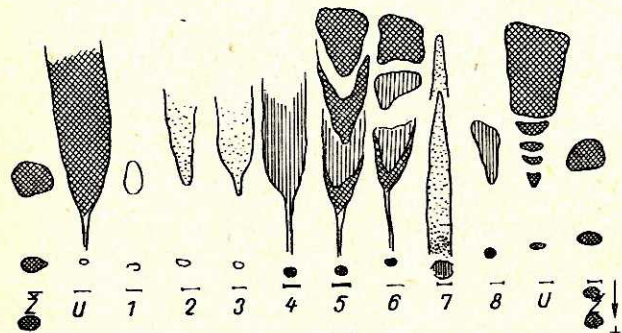
Platňa 1	.....	4 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 2	.....	5 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 3	.....	6 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 4	.....	7 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 5	.....	8 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 6	.....	9 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P
Platňa 7	.....	7 g tvrdidla na 100 g Uponu 1200 P

Platňa č 7 sa ponorila do zriedenej kyseliny vínnej (pH 3,05). Ostatné platne sa ponorili do 400 ml destilovanej vody, čím sa rešpektoval taký objem tekutiny k náterovej ploche, ako to bolo pri poloprevádzkových pokuse. Skladovanie trvalo 4 týždne pri teplote miestnosti. Zo 100 ml každého výluhu sa odparilo vo vákuu pri maxi-



málnej teplote 40°C na objem asi 0,5 ml a koncentrát sa naniesol na papier Whatman 1.

Chromatografické sledovanie vyluhovaných zložiek tvrdidla nebolo uspokojivé, preto sa sledovalo elektroforeticky v pyridín octovom tlmivom roztoku (3 ml ľadovej kyseliny octovej + 3 ml pyridínu sa doplnilo vodou na 1 liter; pH 4,8). Elektroforéza bola uskutočňovaná podľa Mikeša [3] zostupným spôsobom pri svorkovom napätí 1200 V a prietoku prúdu 16–20 mA za dobu 80 minút. Dĺžka papiera bola 56 cm. Ako indikátor správneho priebehu elektroforézy bol na okraje papiera nanesený hydrolyzát želatíny. Škrvny sa detegovali (po preskúšaní niekoľkých činidiel) pretiahnutím papiera 0,3 % roztokom ninhydrínu v acetóne. Typický elektroferogram pokusov je na obr. 1 (V-AK-U 67/24).

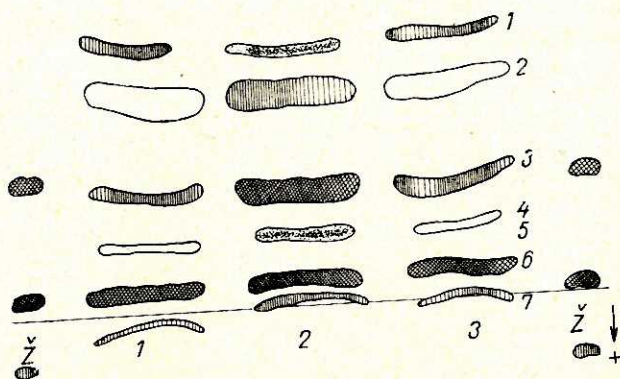


- veľmi slabá škvrna
- slabá škvrna
- silnejšia škvrna
- najsilnejšia škvrna

Obr. 1

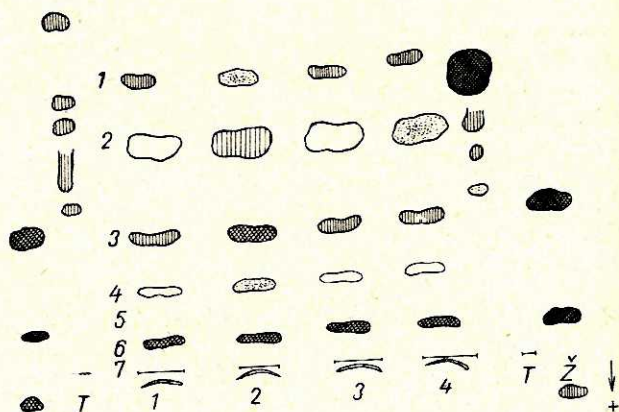
Z - hydrolyzát želatíny  
U - tvrdidlo polyetylénpolyamín, nanáška 100  
1 - výluh z platne 1 (4 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
2 - výluh z platne 2 (5 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
3 - výluh z platne 3 (6 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
4 - výluh z platne 4 (7 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
5 - výluh z platne 5 (8 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
6 - výluh z platne 6 (9 g tvrdidla na 100 g Uponu)  
7 - výluh z platne 7 (7 g tvrdidla na 100 g Uponu); platňa máčaná v zriedenej kyseline vinnej pH 3,05)  
8 - odparok 50 ml vody z tanku (z pokusného pracoviska Modra) opatreného uponovým náterom; doba skladovania 3 týždne  
U - polyetylénpolyamín 50 γ  
Použil sa papier Whatman 1.  
Začiatok elektroforézy: 1200 V, 18 mA.  
Koniec elektroforézy: 1100 V, 18 mA.  
Doba trvania: 80 minút.  
Detekčné činidlo: 0,3 % ninhydrín v acetóne.

Najväčšia koncentrácia vyluhovaných zložiek tvrdidla sa zistila pri platniach 5 a 6 (6 a 9 g tvrdidla). Avšak značné množstvo eluátu je badateľné už pri predpísanom množstve tvrdidla (platňa 4), t. j. 7 g tvrdidla na 100 g uponu. Na obr. 1 vidieť, že i pri použití podoptimálneho množstva tvrdidla nastáva jeho vyluhovanie. Tieto zložky tvrdidla, vyluhované z náteru, ako sme už uviedli, zrejme vplyvajú na biochemické procesy pri kvasení a skladovaní vína v tankoch s uponovými nátermi. Priamy dôkaz tvrdidla sa prv opísanou metódou nepodaril pre prirodzený obsah dusíkatých látok, prípadne pre nízku koncentráciu tvrdidla. Na priložených elektroferogramoch (obr. 2 a 3) možno však pozorovať určité i keď slabé zreteľné kvantitatívne zmeny v obsahu dusíkatých látok vína, kvaseného a skladovaného v kovovom tanku s ochranným uponovým náterom, v porovnaní s kontrolnou vzorkou toho istého vína z dreveného suda. (Pre pokusy sa použilo víno Maďarská zmeska, biele, roč. 1956.)



Obr. 2

Z - hydrolyzát želatíny  
1 - 1 ml vína; Maďarské biele z tanku s uponovým náterom. Víno bolo kvasené i skladované. Tank bol v prevádzke aj r. 1955; víno bolo kvasené i skladované.  
2 - 1 ml vína; Maďarské biele, kvasené i skladované v drevenom sude.  
3 - 1 ml vína; Maďarské biele, kvasené a skladované v tanku s uponovým náterom. Roku 1955 bolo v ňom víno len skladované.  
Papier: Whatman 1.  
Detekčné činidlo: 0,3 % ninhydrín v acetóne.  
Začiatok elektroforézy: 1200 V, 18 mA.  
Koniec elektroforézy: 1100 V, 20 mA.  
Doba trvania: 80 minút.



Obr. 3

Z - hydrolyzát želatíny  
T - tvrdidlo polyetylénpolyamín 5 γ  
1 - víno Maďarské biele, kvasené a skladované v tanku s ochranným uponovým náterom; nanáška 0,5 ml  
2 - víno Maďarské biele, kvasené a skladované v drevenom sude; nanáška 0,5 ml  
3 - víno Maďarské biele kvasené a skladované v uponovom tanku. Roku 1955 bolo v ňom víno len skladované; nanáška 0,5 ml  
4 - víno Maďarské biele, kvasené a skladované v tanku opatrenom PVC náterom; nanáška 0,5 ml  
T - tvrdidlo polyetylénpolyamín 20 γ  
Papier Whatman 1.  
Začiatok elektroforézy: 1200 V, 18 mA.  
Koniec elektroforézy: 1100 V, 20 mA.  
Doba trvania: 80 minút.  
Detekčné činidlo: 0,3 % ninhydrín v acetóne.

Rozdiel je v zóne 1, ktorá je u vína z kovového tanku intenzívnejšia než u vína z dreveného suda. S určitou nemožnosťou dokázať, či zosilnenie zóny je spôsobené prítomnosťou jednej zo zložiek tvrdidla, lebo zatiaľ nie je známe špecifické detekčné činidlo na polyetylénpolyamíny. Opačný rozdiel vidieť v zóne 3, ktorá je intenzívnejšia než u vína z dreveného suda. Okrem ninhydrínu ako detekčného činidla použilo sa u vín aj Paulyho [4] činidlo (diazotovaná kyselina sulfanilová) na prítomnosť histidínovej zložky, s ktorým sa javili rozdiely tak isto v zóne 3. U vína z dreveného suda sa na tomto mieste objavil úzky



pás oranžovohnedej farby, kým u vín z uponového suda sa táto škvrna neobjavila.

#### Súhrn

Pomocou elektroforézy na papieri sa dokázalo, že sa z epoxydového náteru Upon 1200 P po napučaní náteru vylúhováva tvrdidlo (polyetylénpolyamín), ktoré je najpravdepodobnejšou príčinou zhoršenia kvality vína.

Ďakujem *prof. F. Valentínovi* za cenné rady, *inž. O. Markovičovi* a *L. Rexovej* prom. biochem., pracovníkom SAV, za vzácné pripomienky.

#### Выводы

При помощи электрофореза было обнаружено, что из эпоксидного покрытия на базе пластмассы УПОН 1200 Р выделяется в связи со впитыванием полиэтиленполиамин добавляемый туда в качестве средства для повышения твердости, что вероятно является причиной ухудшения качества вина хранимого в таре с таким покрытием.

#### Summary

By means of electrophoresis it has been found that in the consequence of swelling the epoxyde coating, manufactured on the base of the UPON 1200 P resin, releases polyethylenpolyamine which is added into the coating as hardening element. Apparently this substance is responsible for deteriorating the quality of wine kept in so coated vessels.

#### Literatúra

- [1] JANIGA J., MAŇKOVÁ D.: Výskum priebehu kvasenia a uskladnenia vína v kovových tankoch s povlakmi z moderných plastických látok. Záverečná zpráva VUPP, Bratislava, 1957, str. 96–99.
- [2] LIDARÍK M., ŠUPLER V.: Chemie a vlastnosti epoxydových pryskyřic. Syntetické pryskyřice, 4. (1954), 10, 1–33.  
LIDARÍK M.: Aplikace epoxydových pryskyřic. Syntetické pryskyřice, 3 (1953), 2, 1–21.  
LIDARÍK M.: Epoxydové pryskyřice. Referát na DNT, 13. 11. 1956.
- [3] MIKEŠ O.: Sestupná papírová elektroforeza hydrolysátů bílkovin a peptidů. Chemické listy, 51 (1957), 1, 138–142.
- [4] HAIŠ I. M., MACEK K.: Papírová chromatografie, Praha, 1954.